

Изобретение относится к очистке сточных вод, в частности к способу очистки сточных вод от аммониевых ионов и органического углерода.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому техническому результату является способ очистки сточных вод от аммониевых ионов и органического углерода путем обработки сточных вод азотной кислотой в водной фазе при температуре от 150 до 310°C и под давлением [1].

Недостаток известного способа заключается в неудовлетворительном разложении аммониевых ионов.

Задачей изобретения является почти количественное разложение аммониевых ионов в содержащих органический углерод сточных водах и одновременное значительное снижение содержания органических соединений в очищенных сточных водах.

Данная задача решается способом очистки сточных вод от аммониевых ионов и органического углерода путем обработки азотной кислотой при повышенной температуре и под давлением, за счет того, что обработку проводят при мольном соотношении органического углерода к аммонийному азоту, равному 0,3 : 1 - 4 : 1.

Обработку азотной кислотой проводят при мольном соотношении органического углерода к аммонийному азоту, равному 0,7 : 1 - 2 : 1.

Достижимое предлагаемым способом почти количественное разложение аммониевых ионов обусловлено тем, что органический углерод промежуточно восстанавливает азотную кислоту до азотистой кислоты, которая с аммониевыми ионами может синпропорционироваться до азота.

В большинстве случаев органический углерод аналитически определяют как общий органический углерод (английское условное сокращение: ТОС) по следующему уравнению

$$n = \frac{\text{ТОС}}{12},$$

где n - мольное число органического углерода на 1л сточных вод.

Если сточные воды не содержат органический углерод в количестве, обеспечивающем мольное соотношение органического углерода к аммонийному азоту в заявленных пределах, то к ним добавляют органический углерод, что осуществляется путем смешивания с другими, содержащими больше органического углерода сточными водами или также путем добавления других окисляемых органических отходов.

Содержащие аммоний сточные воды очень часто содержат также первичные, вторичные или третичные амины, которые дают необходимый углерод, причем сама концентрация аминов значительно снижается. Поэтому предлагаемый способ является особенно пригодным для обработки сточных вод производства аминов.

Если сточные воды не содержат аммонийный азот в количестве, обеспечивающем мольное соотношение органического углерода к аммонийному азоту в заявленных пределах, то добавляют необходимое количество аммонийного азота, что может осуществляться, например, путем смешивания с другими, содержащими больше аммонийного азота сточными водами или также путем смешивания с содержащими аммонийный азот соединениями, являющимися отходами химического производства. В качестве таких отходов можно назвать, например, сульфат аммония, получаемый в производстве капролактама.

Если сточные воды, которые содержат органический углерод, но не аммониевые ионы, обрабатывают азотной кислотой, то органические компоненты в основном окисляются. При этом используемая азотная кислота в основном восстанавливается до окиси азота, а также до двуокиси азота, в незначительной степени - до азота и закиси азота. Это свидетельствует о том, что окислительную реакцию органических компонентов с азотной кислотой нельзя заранее предопределять.

Поэтому крайне неожиданным является то, что, при условии, мольное соотношение органического углерода к аммонийному азоту лежит в рамках заявленных пределов, присутствующие аммониевые ионы влияют на окислительную реакцию так, что независимо от вида органических соединений аммониевые ионы практически количественно превращают до азота.

В предлагаемом способе азотную кислоту добавляют к сточным водам обычным образом, при этом метод добавления можно согласовать с данными сточными водами или желаемым разложением аммониевых ионов и органического углерода. В случае стандартных сточных вод необходимое общее количество азотной кислоты целесообразно составляет 1 - 10% от веса сточных вод.

В качестве азотной кислоты можно использовать любую техническую азотную кислоту, а также загрязненную азотную кислоту. В качестве автоклава предпочтительно применяют трубчатые реакторы или включенные в каскад автоклавы. Поскольку при незначительных количествах компонентов по сравнению с водой внимание не должно уделяться реакционной энтальпии, реакцию в данном случае проводят адиабатически, так что можно использовать простейшие реакторы. Такие реакторы должны обеспечить только требуемое минимальное время реакции при предотвращении обратного смешивания продуктов реакции с исходными сточными водами. Благодаря этому, предлагаемый способ можно осуществлять очень просто в техническом отношении. При достаточно высокой температуре необходимое время реакции составляет несколько минут, например 5 - 10мин, вследствие чего можно использовать маленькие реакторы.

Давление составляет 20 - 190бар, в частности 40 - 120бар, а температура, при которой проводят предлагаемый способ, составляет 100 - 350°C, в частности 240 - 300°C.

В случае очистки разбавленных сточных вод необходим косвенный или непосредственный обогрев. В случае же концентрированных сточных вод процесс протекает автотермически (аналогично мокрому окислению).

Особенно предпочтительной является непрерывность предлагаемого способа. Для обеспечения непрерывности предпочтительно используют трубчатый реактор, обеспечивающий поток жидкости без обратного смешивания.

Время пребывания сточных вод в реакционной зоне составляет несколько минут, чтобы достичь разложения аммониевых ионов, в частности если предлагаемый способ осуществляют непрерывно.

Кроме того, установлено, что предлагаемый способ особенно выгодно можно проводить при значении pH6.

Предлагаемый способ позволяет очистку сточных вод как легко поддающихся, так и трудно поддающихся

биологическому разложению соединения. Поэтому предлагаемый способ характеризуется низкими технологическими затратами, высокой эффективностью и особой гибкостью.

Пример 1. Производственные сточные воды состава: ТОС: 1,4%, общее содержание азота: 1,1%, NH_4^+ : 1,1%, обрабатывают в трубчатом реакторе взятой в количестве 5вес.% азотной кислотой при температуре в реакторе 280°C (опыт I) или 260°C (опыт II) и давлении 90бар (в обоих опытах). Время реакции и состав очищенных сточных вод сведены в табл.1 (опыт I) и табл. 2 (опыт II).

В обоих опытах разложение аммония составляет > 97,5% при примерно 50% - ном уменьшении ТОС.

Пример 2. Повторяют пример 1 с той разницей, что сточные воды состава: ТОС: 0,37%, общее содержание азота: 0,23%, NH_4^+ : 0,30%, обрабатывают 2вес.% азотной кислоты при температуре 280°C и давлении 80бар в течение 10мин. Очищенные сточные воды имеют следующий состав: ТОС = 0,16%, NH_4^+ = 0,005%; NO_2^- = < 0,005%; NO_3^- = 0,005%; общее содержание азота = 0,03%.

Пример 3. Повторяют пример 1 с той разницей, что сточные воды состава: ТОС: 0,33%, общее содержание азота: 0,54%, NH_4^+ : 0,60%, обрабатывают 3вес.% азотной кислоты при температуре 270°C и давлении 80бар в течение 10мин. Очищенные сточные воды имеют следующий состав: ТОС = 0,06%; NH_4^+ = < 0,002%; общее содержание азота = 0,05%.

Анализ получаемого отходящего газа имеет следующий состав: N_2 = 67,6об.%; NO = 1,09об.%; NO_2 = 0,11об.%; N_2O = 1,32об.%; CO = 16,5об.%; CO_2 = 12,9об.%.
Источники информации

1. Заявка Германии №2262754, кл. C02F1/72, 1981.

Т а б л и ц а 1

Время реакции, мин	ТОС, %	Общее содерж. азота, %	NH_4^+ , %	NO_3^- , %	NO_2^- , %
10	0,71	0,15	0,025	<0,005	<0,005
5	0,74	0,15	0,0,24	<0,005	<0,005

Т а б л и ц а 2

Время реакции, мин	ТОС, %	Общее содерж. азота, %	NH_4^+ , %	NO_3^- , %	NO_2^- , %
10	0,75	0,15	0,023	<0,005	<0,005
5	0,75	0,15	0,020	<0,005	<0,005